

Docket No.: 11885-00033-US  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Ronald Hüner

Application No.: 10/799313

Confirmation No.: 8215

Filed: March 12, 2004

Art Unit: 1714

For: FIBER-REINFORCED CERAMIC MATERIAL

Examiner: Not Yet Assigned

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby attach a copy of priority document DE 103 10 945.5.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 03-2775, under Order No. 11885-00033-US from which the undersigned is authorized to draw.

Respectfully submitted,

By Richard M. Beck

Richard M. Beck

Registration No.: 22,580

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

1007 North Orange Street

P.O. Box 2207

Wilmington, Delaware 19899

(302) 658-9141

(302) 658-5614 (Fax)

Attorney for Applicant

340458



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 10 945.5  
**Anmeldetag:** 13. März 2003  
**Anmelder/Inhaber:** SGL CARBON AG,  
65203 Wiesbaden/DE  
**Bezeichnung:** Faserverstärkter Keramik-Werkstoff  
**IPC:** C 04 B 35/80

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. Februar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Stark

**Faserverstärkter Keramik-Werkstoff**

Die Erfindung betrifft faserverstärkte Keramikwerkstoffe, die als Material für Bremsbeläge in Kombination mit Bremsscheiben mit keramischen Reibschichten geeignet sind.

5

Organisch gebundene Bremsbeläge, die in Kombination mit Bremsscheiben aus Gußeisen angewendet werden, sind wegen der höheren Temperaturen beim Bremsen in Verbindung mit Bremsscheiben mit keramischen Belägen nicht geeignet.

10

Eine Reibpaarung, in der dasselbe Material für die Beläge wie für die Reibschicht der Bremsscheibe verwendet wird, hat den Nachteil, daß dadurch die Scheibe im gleichen Maß verschleißt wie die Beläge; dies schließt eine Verwendung der Bremsscheibe über die gesamte Betriebsdauer des diese enthaltenden Aggregats aus.

15

Aus der EP-A 1 013 956 ist eine Bremseinheit bekannt, in der eine Bremsscheibe aus einem Metall-Keramik-Verbundwerkstoff, deren Reibfläche eine Vickers-Härte (HV 0,5) von 1600 bis 2500 aufweisen muß, mit einem Reibbelag mit einem Reibwert von 0,3 bis 0,5 kombiniert wird, und die Befestigungselement und der Bremsscheibentopf aus rostfreiem Material sein müssen.

20

Demgegenüber besteht die Aufgabe darin, Werkstoffe für Bremsbeläge bereitzustellen, die eine höhere Verschleißfestigkeit auch bei erhöhter Temperatur haben, und die sich nicht negativ auf das Verschleißverhalten der damit kombinierten Bremsscheibe auswirken. Dabei soll das Material der Bremsbeläge im Betrieb einen größeren Verschleiß als die Reibschicht der Scheibe zeigen, und die Zusammensetzung (Matrix, Verstärkungsfasern) soll variabel sein und sich auf den vorgesehenen

25

Verwendungszweck in einfacher Weise anpassen lassen.

30

Die Aufgabe wird gelöst durch einen faserverstärkten Keramik-Werkstoff, dessen Verstärkungsfasern in Form von Geweben, Kurzfasern und/oder Langfasern vorliegen, wobei die Massenanteile der Fasern in Form von Geweben, Kurzfasern und Langfasern sich verhalten wie 0 bis 35 zu 25 bis 80 zu 0 bis 45, bevorzugt 2 bis 30 zu 30 bis 75 zu 5 bis 40. Zumindest ein Teil der

Verstärkungsfasern, nämlich bevorzugt mindestens 10 % der Masse der Verstärkungsfasern, besonders bevorzugt mindestens 25 %, und insbesondere mindestens 50 %, weist mindestens eine Schutzschicht auf aus Kohlenstoff erzeugt durch Pyrolyse von darauf abgeschiedenen Harzen oder Pechen, Borverbindungen oder Phosphorverbindungen oder Kombinationen hiervon. Die Verstärkungsfasern sind insbesondere Kohlenstofffasern, bevorzugt solche mit mindestens einer Schutzschicht aus Kohlenstoff, erzeugt durch Pyrolyse von darauf abgeschiedenen Harzen oder Pechen, Borverbindungen oder Phosphorverbindungen, Verbindungen, die Bor und Phosphor sowie gegebenenfalls dritte Elemente enthalten, oder Kombinationen hiervon. Derartige beschichtete Kohlenstofffasern werden im folgenden als "konditionierte Fasern" bezeichnet. Es ist weiter bevorzugt, daß die eingesetzten Kurzfasern zu mindestens 50 % konditionierte Fasern sind. Ebenso ist bevorzugt, daß mindestens 50 % der Langfasern konditionierte Fasern sind, wobei der Anteil jeweils der Massenanteil ist. Es können jedoch auch Siliciumcarbidfasern, Siliciumcarbid-Nitrid-Fasern sowie Fasern aus Verbindungen von Silicium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden, die ebenfalls beschichtet sein können.

Als Kurzfasern werden Fasern mit einer Länge von bis zu 5 mm bezeichnet, Langfasern sind Fasern, deren Länge mindestens 5,1 mm beträgt, bevorzugt mindestens 6 mm und insbesondere mindestens 7,5 mm.

Die Matrix der erfindungsgemäßen Werkstoffe enthält im Fall von den sogenannten CFC-Werkstoffen ("carbon fibre reinforced carbon", CFRC) Kohlenstoff, oder bevorzugt carbidische Keramiken, besonders bevorzugt Siliciumcarbid, gegebenenfalls in Mischung mit nicht umgesetztem Kohlenstoff und Silicium. Weiter kann die Matrix anorganische Polymere enthalten, wie beispielsweise Polysilazane, substituierte Polysilazane, deren Substituenten bevorzugt Bor und/oder Phosphor sind.

Bevorzugt enthält die Matrix im Fall von Siliciumcarbidkeramiken Massenanteile von 20 bis 99,8 % SiC, 0,1 bis 40 % Silicium und 0,1 bis 70 % Kohlenstoff. Besonders bevorzugt sind Massenanteile von 25 bis 80 % SiC, 5 bis 25 % Si und 5 bis 65 % C. Weitere Bestandteile können SiO<sub>2</sub> (1 bis 20 %), lamellares Bornitrid (0,5 bis 20 %), Mangansulfid (0,5 bis 20 %) und Metallsilicide (0,5 bis 20 %) sein. In bevorzugter Weise werden die genannten Stoffe in solchen Mengen eingesetzt, daß sich die genannten Massenanteile zu 100 % summieren.

Die Massen von Verstärkungsfasern und Matrix in den erfindungsgemäßen Werkstoffen verhalten sich wie 5 bis 50 zu 95 bis 50, bevorzugt 10 bis 45 zu 90 bis 55; insbesondere 20 bis 40 zu 80 bis 60.

5 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der keramischen Verbundwerkstoffe, wobei eine Formmasse enthaltend Verstärkungsfasern und carbonisierbare Stoffe ausgewählt aus duro- und thermoplastischen Kunststoffen, Harzen und Pechen sowie gegebenenfalls Gewebe von Verstärkungsfasern zu Formkörpern (Grünkörpern) geformt werden. Diese Formung wird bevorzugt durch Pressen vorgenommen. Es ist bevorzugt, daß die Formmasse Verstärkungsfasern  
10 in Form von Kurzfasern, Langfasern oder deren Mischungen sowie gegebenenfalls Geweben enthält, wobei der Massenanteil dieser Verstärkungsfasern in der Formmasse 5 bis 50 % beträgt.

Als carbonisierbar werden solche Stoffe bezeichnet, die beim Erhitzen unter Ausschluß von Sauerstoff auf eine Temperatur von ca. 750 bis ca. 1100 °C Kohlenstoff bilden, wobei die Masse  
15 des gebildeten Kohlenstoffs mindestens 10 % der Masse des eingesetzten Stoffes beträgt.

Die Grünkörper werden anschließend bei den angegebenen Temperaturen zu porösen faserverstärkten Kohlenstoff-Körpern gebrannt, die direkt als Werkstoffe für Bremsbeläge verwendet werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die porösen  
20 Kohlenstoff-Körper bei einer Temperatur, die mindestens so hoch ist wie die Schmelztemperatur von Silicium, mit flüssigem Silicium oder einer Silicium enthaltenden Legierung infiltriert, wobei der Kohlenstoff zumindest teilweise zu Siliciumcarbid umgesetzt wird. Geeignete Silicium-haltige Legierungen sind insbesondere Ferrosilicium, Legierungen von Silicium mit anderen Metallen der Eisengruppe, mit Chrom, Molybdän, Titan, Vanadium, Aluminium und Magnesium.

25 Die Gewebe werden so in den erfindungsgemäßen Werkstoffen orientiert, daß ihre Fläche vorzugsweise parallel zu der mit dem Belag in Kombination stehenden Reibschicht ist. Bevorzugt werden mindestens 20 % der Flächen der Gewebe so ausgerichtet, daß ihre Fläche parallel zu den Reibschichten ist.

30 Bevorzugt werden die für die Bremsbeläge verwendeten keramischen Verbundwerkstoffe mit einem Oxydationsschutz versehen, d. h. sie werden vor der letzten thermischen Behandlung

(Brennen zum porösen Kohlenstoff-Körper oder Infiltrieren mit geschmolzenem Silicium oder einer dieses enthaltenden Legierung) mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes oder einer Mischung von Salzen getränkt, die bei erhöhter Temperatur ein Glas bilden. Bevorzugt dafür werden Phosphate, Silicate, Aluminate und/oder Borate von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Erdmetallen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden die keramischen Verbundwerkstoffe nach dem Brennen zum porösen Kohlenstoff-Körper oder nach dem Infiltrieren mit geschmolzenem Silicium oder einer dieses enthaltenden Legierung mit Metallen infiltriert, wobei bevorzugt zumindest ein Massenanteil von 1 %, bezogen auf die Masse der Verbundwerkstoffe, als nicht weiter umgesetztes Metall zurückbleibt, das gegebenenfalls bei thermischer Beanspruchung des Belagmaterials mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung von Oxiden oder Mischoxiden gemeinsam mit anderen Bestandteilen des Verbundwerkstoffes reagieren kann und so den oxydativen Angriff auf andere Bestandteile des Verbundwerkstoffs unterdrücken kann. Bevorzugt werden hierbei als Metalle Kupfer, Silber, Aluminium, Titan und die Elemente der Eisengruppe.

Werden Verbundwerkstoffe gemäß diesen bevorzugten Verfahrensweisen hergestellt, so enthält deren Matrix einen Massenanteil von 0,1 bis 25 % an einer aus dem Salz gebildeten Glasphase oder einen Massenanteil von 0,1 bis 20 % der durch Infiltration eingebrachten Metalle.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch die Konditionierung der eingesetzten Verstärkungsfasern, insbesondere der Carbonfasern, ein pseudoduktiler Reibkörper aus faserverstärkter Keramik geschaffen wird, der sich dem Tribopartner (hier die mit dem Belag in tribologischer Paarung stehende Reibscheibe) in weit besserer Weise mechanisch anpassen kann und flächig anstatt nur punktuell anliegt. Durch die dadurch vergrößerte Kontaktfläche erhöht sich der Reibwert der Tribopaarung und der Verschleiß durch Abrasion und Tribooxidation vermindert sich beträchtlich. Die Ausbildung von sogenannten "Hot spots" wie im Fall der vorwiegend punktuellen Berührung wird nicht mehr beobachtet.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

**Beispiel 1**

Eine Mischung aus Massenanteilen von 40 % konditionierten Carbonfasern, die jeweils zur Hälfte in Form von Kurzfasern mit einer mittleren Länge von 3 mm und einem Durchmesser von 8 bis 10  $\mu\text{m}$  und von Langfasern mit einer mittleren Länge von 50 mm und einem mittleren Durchmesser von 8 bis 10  $\mu\text{m}$  vorlagen, 20 % Petrolkoks mit einem mittleren Teilchendurchmesser von maximal 45  $\mu\text{m}$ , 30 % einer Phenolharz-Zusammensetzung (Novolak, ®Bakelite SP 222, mit einer B-Zeit nach DIN ISO 8987 A bei 150 °C von 120 s und einem Massenanteil an Hexamethylentetramin von 9 %), 1 % Mangansulfid, 0,5 % lamellarem Bornitridpulver mit einer mittleren Teilchengröße von maximal 45  $\mu\text{m}$ , 1,5 % natürlichem Graphit (Graphitbergbau Kaisersberg, Teilchengröße unter 45  $\mu\text{m}$ ) und 7 % Pech (®Carbores, Rütgers, Steinkohlenteerpech mit hoher Kohlenstoffausbeute, Erweichungstemperatur über 220 °C) wurde in einem Mischer innig miteinander vermischt, diese Mischung wurde mit Hilfe einer hydraulischen Presse auf eine Dicke von 20 mm verpreßt und danach in einem Ofen unter Luftabschluß fünf Stunden auf 700 °C erhitzt. Die resultierenden plattenförmigen Formteile wurden gemäß der gewünschten Endkontur bearbeitet, jeweils auf Trägerplatten aus Keramik und Metall aufgebracht und planparallel zur unteren Ebene des Trägers geschliffen.

**Beispiel 2**

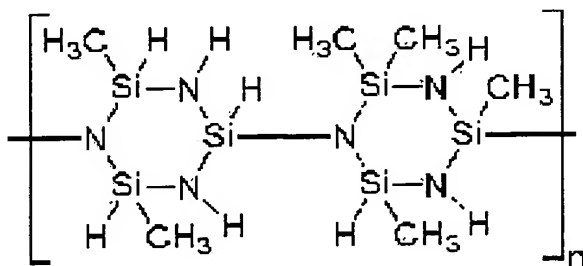
Eine Mischung aus 45 % konditionierten Carbonfasern, die jeweils zur Hälfte in Form von Kurzfasern mit einer mittleren Länge von 4 mm und einem Durchmesser von 8 bis 10  $\mu\text{m}$  und von Langfasern mit einer mittleren Länge von 50 mm und einem mittleren Durchmesser von 8 bis 10  $\mu\text{m}$  vorlagen, 10 % Petrolkoks mit einer mittleren Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ , 35 % einer Phenolharz-Zusammensetzung (Novolak, ® Bakelite SP 222, wie oben), 1 % Siliciumcarbidpulver mit einer Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ , 0,5 % lamellarem Bornitridpulver mit einer Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ , 3,5 % Graphitpulver (Graphitbergbau Kaisersberg, mit einer Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ ) und 5 % Pech (®Carbores, Rütgers, wie oben) wurden in einem Mischer innig miteinander vermischt und mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu Platten mit einer Dicke von 20 mm verpreßt und anschließend in einem Ofen unter Luftabschluß fünf Stunden auf 700 °C erhitzt. Die resultierenden plattenförmigen Formteile wurden gemäß der gewünschten Endkontur bearbeitet, und einer Silicierungsreaktion mit flüssigen Silicium unterworfen, wobei Kohlenstoff partiell zu SiC umgesetzt wurde. Die Platten wurden zunächst einseitig geschliffen und mit der bearbeiteten Seite

auf Trägerplatten aus Keramik und Metall aufgebracht und an der freien Fläche planparallel zur unteren Ebene des Trägers geschliffen.

### Beispiel 3

- 5 Eine Mischung aus 25 % konditionierten Carbonfasern, die jeweils zur Hälfte in Form von Kurzfasern mit einer mittleren Länge von 4 mm und einem Durchmesser von 8 bis 10 µm und von Langfasern mit einer mittleren Länge von 50 mm und einem mittleren Durchmesser von 8 bis 10 µm vorlagen, 5 % eines Gewebes von konditionierten Carbonfasern mit einem Durchmesser von ca. 8 bis ca. 10 µm, 30 % Petrolkoks (wie in Beispiel 1), 35 % einer Phenolharz-
- 10 Zusammensetzung (wie in Beispiel 1), 1 % Siliciumcarbidpulver (wie in Beispiel 2), und 4 % Pech (wie in Beispiel 1) wurden in einem Mischer innig miteinander vermischt, und mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu Platten mit einer Dicke von 20 mm verpreßt und anschließend in einem Ofen unter Luftabschluß fünf Stunden auf 700 °C erhitzt. Die resultierenden plattenförmigen Formteile wurden zunächst einseitig geschliffen und mit der bearbeiteten Seite auf Trägerplatten
- 15 aus Keramik und Metall aufgebracht und an der freien Fläche planparallel zur unteren Ebene des Trägers geschliffen. Die erhaltenen Platten wurden gemäß der gewünschten Endkontur bearbeitet, und einer Infiltrierung mit einem Precursor- Polymeren der Formel a) unterzogen, wobei die Infiltrierung unter vermindertem Druck (ca. 10 hPa) bei Temperaturen von ca. 60 bis ca. 80 °C stattfindet. Das Polymer wandelt sich durch die anschließende Erhitzung auf 1000 °C in eine
- 20 amorphe Keramik um. Die Platten wurden dann auf einer Fläche geschliffen und mit dieser auf Trägerplatten jeweils aus Keramik und Metall aufgebracht, und die unbearbeitete Fläche wurde anschließend planparallel zur Unterseite des Trägers geschliffen.

Formel a)



**Beispiel 4**

Eine Mischung aus 45 % konditionierten Carbonfasern, die jeweils zur Hälfte in Form von Kurzfasern mit einer mittleren Länge von 4 mm und einem Durchmesser von 8 bis 10  $\mu\text{m}$  und von Langfasern mit einer mittleren Länge von 50 mm und einem mittleren Durchmesser von 8 bis 10  $\mu\text{m}$  vorlagen, 10 % Petrolkoks mit einer mittleren Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ ), 35 % einer Phenolharz-Zusammensetzung (Novolak, ® Bakelite SP 222, wie oben), 1 % Siliciumcarbidpulver mit einer Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ , 0,5 % lamellarem Bornitridpulver mit einer Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ , 3,5 % Graphitpulver (Graphitbergbau Kaisersberg, mit einer Korngröße von unter 45  $\mu\text{m}$ ) und 5 % Pech (®Carbores, Rütgers, wie oben) wurden in einem Mischer innig miteinander vermischt und mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu Platten mit einer Dicke von 20 mm verpreßt und anschließend in einem Ofen unter Luftabschluß fünf Stunden auf 700 °C erhitzt. Die resultierenden plattenförmigen Formteile wurden gemäß der gewünschten Endkontur bearbeitet, und einer Silicierungsreaktion mit flüssigen Silicium unterworfen, wobei Kohlenstoff partiell zu SiC umgesetzt wurde. Die Platten wurden zunächst einseitig geschliffen und mit der bearbeiteten Seite auf Trägerplatten aus Keramik und Metall aufgebracht und an der freien Fläche planparallel zur unteren Ebene des Trägers geschliffen.

### Patentansprüche

1. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff, dessen Verstärkungsfasern in Form von Geweben, Kurzfasern und/oder Langfasern vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenanteile der Fasern in Form von Geweben, Kurzfasern und Langfasern sich verhalten wie 0 bis 35 zu 25 bis 80 zu 0 bis 45, und daß zumindest ein Teil der Verstärkungsfasern mindestens eine Schutzschicht aufweist aus Kohlenstoff erzeugt durch Pyrolyse von darauf abgeschiedenen Harzen oder Pechen, Borverbindungen oder Phosphorverbindungen oder Kombinationen hiervon.

2. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 % der Masse der Fasern Kohlenstofffasern sind.

3. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix Kohlenstoff enthält.

4. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix Siliciumcarbid enthält.

5. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix Massenanteile von 20 bis 99,8 % SiC, 0,1 bis 40 % Silicium und 0,1 bis 70 % Kohlenstoff enthält.

6. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstofffasern mindestens eine Schutzschicht aufweisen aus Kohlenstoff erzeugt durch Pyrolyse von darauf abgeschiedenen Harzen oder Pechen.

7. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Matrix Zusatzstoffe ausgewählt aus SiO<sub>2</sub>, Siliciumcarbidpulver, lamellarem Bornitrid, Mangansulfid und Metallsiliciden enthalten sind.

8. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein Glas auf Basis von Phosphaten, Silicaten, Aluminaten und/oder Boraten von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Erdmetallen enthält.

5 9. Faserverstärkter Keramik-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix Metalle enthält ausgewählt aus Kupfer, Silber, Aluminium, Titan und den Elementen der Eisengruppe.

10. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Keramik-Werkstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Gewebe aus Verstärkungsfasern mit einer Formmasse, enthaltend Verstärkungsfasern in Form von Kurz- und/oder Langfasern sowie carbonisierbare Stoffe ausgewählt aus thermoplastischen Kunststoffen, Harzen und Pechen zu Formkörpern geformt werden, die durch Erhitzen unter Ausschluß von Sauerstoff auf eine Temperatur von ca. 750 bis ca. 1100 °C zu porösen faserverstärkten Kohlenstoff-Körpern gebrannt werden, und die anschließend  
10  
15 gegebenfalls bei einer Temperatur, die mindestens so hoch ist wie die Schmelztemperatur von Silicium, mit flüssigem Silicium oder einer Silicium enthaltenden Legierung infiltriert werden, wobei der Kohlenstoff zumindest teilweise zu Siliciumcarbid umgesetzt wird.

11. Verwendung von faserverstärkten Keramik-Werkstoffen nach Anspruch 1 als Material für  
20 Bremsbeläge.

5

**Zusammenfassung****Faserverstärkter Keramik-Werkstoff**

- 10 Faserverstärkter Keramik-Werkstoff, dessen Verstärkungsfasern in Form von Geweben,  
Kurzfasern und Langfasern vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenanteile der Fasern  
in Form von Geweben, Kurzfasern und Langfasern sich verhalten wie 0 bis 35 zu 25 bis 80 zu 0 bis  
45, wobei zumindest ein Teil der Verstärkungsfasern mindestens eine Schutzschicht aufweist aus  
Kohlenstoff erzeugt durch Pyrolyse von darauf abgeschiedenen Harzen oder Pechen,  
Borverbindungen oder Phosphorverbindungen oder Kombinationen hiervon, Verfahren zu dessen  
15 Herstellung und Verwendung als Material für Bremsbeläge